

## Over molding of lightened amide block polyether on thermoplastic elastomer

Publication number: CN1122583

Publication date: 1996-05-15

Inventor: AUBER YVES (FR); TRON LOIEC (FR)

Applicant: ATOCHEM ELF SA (FR)

Classification:






- international: *A43B13/12; B29C44/06; B29C45/00; B29C45/14; B29C45/16; B32B25/08; B32B27/08; B32B27/34; A43B13/02; B29C44/02; B29C45/00; B29C45/14; B29C45/16; B32B25/00; B32B27/08; B32B27/34; (IPC1-7): B29C45/14; A43B13/12; B32B27/24*

- European: A43B13/12; B29C44/06; B29C45/14Q; B32B27/08

Application number: CN19941091104 19941025

Priority number(s): FR19930013174 19931105

Also published as:

 WO9512481 (A1)  
 EP0679119 (A1)  
 EP0679119 (A0)  
 CA2152510 (A1)  
 AU674465B (B2)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for CN1122583

Abstract of corresponding document: **WO9512481**

Bilayer object comprising a lightened thermoplastic elastomer of the polyether amide type adhering by itself on a non lightened thermoplastic selected from polyether amides, polyether esters, polyurethanes. The bilayer product obtained by molding the lightened thermoplastic over the compact thermoplastic may be used in the fabrication of shoe soles.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94191104.7

[51]Int.Cl<sup>6</sup>

[43]公开日 1996年5月15日

B29C 45/14

[22]申请日 94.10.25

[30]优先权

[32]93.11.5 [33]FR[31]93/13174

[86]国际申请 PCT/FR94/01238 94.10.25

[87]国际公布 WO95/12481 法 95.5.11

[85]进入国家阶段日期 95.8.4

[71]申请人 埃勒夫阿托化学有限公司

地址 法国普托

[72]发明人 Y·奥贝 L·特龙

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 罗宏 吴大建

B32B 27/24 A43B 13/12

// B29K71:00, 77:00, 96:04,

105:20, B29L9:00, 31:50

权利要求书 1 页 说明书 10 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 将轻质嵌段聚醚酰胺再注塑到热塑性弹性体上

[57]摘要

一种包括自身粘合到非轻质热塑性材料上的聚醚酰胺型轻质热塑性弹性体的双层制品。其中非轻质热塑性材料选自聚醚酰胺、聚醚酯、聚氨酯。通过将轻质热塑性材料再注塑至压实热塑性材料上得到的双层结构可用于制备鞋底。

# 权 利 要 求 书

---

1. 双层制品, 包括自身粘接到非轻质热塑性材料上的聚醚酰胺型轻质热塑性弹性体。

2. 根据权利要求 1 的双层制品, 其特征在于非轻质热塑性材料选自聚醚酰胺、聚醚酯、聚氨酯。

3. 根据权利要求 1 的双层制品, 其特征在于聚醚酰胺是由  $\alpha$  ,  $\omega$  - 二羟基化的脂族聚酰胺嵌段缩聚而得的聚醚酯酰胺 (polyetheresteramide)。

4. 不使用粘合剂而将聚醚酰胺型轻质热塑性弹性体和相同种类或不同种类的其它非轻质热塑性材料接合在一起的方法, 其特征在于将第二种材料注塑至第一种材料的过程中经一步操作进行所述接合在一起的过程, 其中第一种材料具有嵌件 (insert) 的作用。

5. 一种包括权利要求 1-3 中任何一项的双层制品的鞋底。

# 说明书

---

## 将轻质嵌段聚醚酰胺再注塑到 热塑性弹性体上

构成本发明主题的复合材料包括自身粘接到由非轻质热塑性弹性体构成的压实材料 (compact material) 上的轻质热塑性弹性体。

迄今为止, 轻质热塑性弹性体与性质相同或不同的压实热塑性材料的接合体通过对各组分进行模塑或挤出、接着切割, 然后将这些组分粘合并加压而得到。

例如, 欧洲专利申请 EP402, 883 公开了在运动鞋垫中使用轻质热塑性弹性体 (它可以是 EP405227 中描述的共聚醚酰胺)。然而, 这种多层结构是利用常规技术将轻质热塑性材料粘合到压实材料上而接合在一起的。

本发明的优点在于只需将一种组分再注塑到其它组分上即可使各组分接合, 而不需加入粘合剂。材料之间的这种粘合通过聚醚酰胺在熔融状态下具有的粘合性实现。

欧洲专利申请 EP 197, 845 公开了一种使用聚醚酰胺密封件并使其表面层熔融而使各表面接合的方法: 但是在两个非弹性体基层之间以条形(非发泡体)施用构成密封件的热塑性物质。

欧洲专利申请 EP179, 700 公开了一种包括聚醚酯酰胺的粘合剂组合物及其用作压敏粘合剂的用途, 但这里也没有涉及发泡体。

本发明使得可制成由轻质材料和压实材料组成的复合材料，其中轻质材料具有低密度、高柔韧性和良好弹性记忆，而压实材料的特征在于它具有刚性和耐磨性。

由此得到的材料可用作运动鞋的半刚性型鞋底（适于足球、棒球等）或柔韧型鞋底（适于散步），以便直接生产鞋垫（减震）和外鞋底（耐磨性和刚性）。

这种复合材料还可用于生产要求减震性/柔韧性和刚性/耐磨性折衷的普通鞋（town shoes），还可用作身体防护制品，如护膝（滑板运动）、护胫（足球）、护肘和环形头盔的内衬。

构成本发明的双层制品按照再注塑技术接合，此技术包括将一种物质注塑至置于模底的嵌件（insert）上。

两种材料的粘合借助于热熔体的性质和再注塑物质与嵌件的相容性实现。聚醚酰胺非常适合这种再注塑技术，因为它们具有广泛范围的增塑作用，能够优化再注塑物质与嵌件之间的粘合并避免使用粘合剂。

优选将轻质嵌段聚醚酰胺注塑到压实的热塑性嵌件上：这种再注塑技术最切合实际，并且在成品的美观和材料之间的粘合方面都可得到很好的结果；然而，在类似的条件下也可进行相反的操作（将压实热塑性物质注塑至轻质物质上）。

热塑性聚合物的轻质化可通过加入在升高温度条件下分解的产品而实现。产生的气体与熔融物质在温度、压力和剪切力结合作用下完全混合。

发泡剂的加入根据它们是液体/气体或固体的不同情况而以不同方式进行。

液态或气态发泡剂借助于计量泵注入熔融物中，注入到聚合物的注射口内。

固态发泡剂一般在加入料斗之前，通过机械混合加入弹性体颗粒中。

用作轻质材料的聚醚酰胺选自无规聚醚酰胺（即由各种单体组分经无规连接形成）或嵌段聚醚酰胺（即由具有某种链长的各种组分的嵌段形成）。

嵌段聚醚酰胺由具有活性端基的聚酰胺嵌段与具有活性端基的聚醚嵌段共缩聚而得，例如特别是：

1) 具有二胺端基的聚酰胺嵌段与具有二羧基端基的聚氧化烯嵌段；

2) 具有二羧基端基的聚酰胺嵌段与通过聚醚二醇的氰乙基化和氢化获得的具有二胺端基的聚氧化烯嵌段；

3) 具有二羧基端基的聚酰胺嵌段与  $\alpha$ 、 $\omega$ -二羟基化的脂族聚氧化烯嵌段或聚醚二醇嵌段，在此特例中，所得的聚醚酰胺是聚醚酯酰胺 (polyetheresteramide)。

这些嵌段聚醚酯酰胺的组成和制备方法已在本申请人的法国专利7418913 和 7726678 中公开，这些专利的内容引入本发明中。

嵌段聚醚酯酰胺特别适于实施本发明，它通过分子量为 300 至 15000 的二羧基聚酰胺 11 或 12 嵌段与分子量为 100 至 6000 的聚氧化 1,4-丁二醇嵌段缩聚而得，其中聚酰胺嵌段的含量为 95 至 15% (重量)，聚氧化 1,4-丁二醇为 5 至 85% (重量)。

由非轻质热塑性材料形成的压实材料可与轻质材料相同或

不同;可选自聚醚酰胺、聚醚酯、聚氨酯等。

可使用两种类型的发泡剂:

- 放热型 (Schering 的 Genitron EPC 或 EPA), 以偶氮二酰胺为主成分, 分解温度为 165°C 以上。

- 吸热型 (Schering 的 Genitron SIC 35 / 22, 或 BOEHRINGER 的 Hydrocerol B), 含碳酸氢钠, 分解温度为 160°C 以上。

当然吸热型发泡剂在加热作用下分解, 但一旦停止加热, 则分解立即停止, 与此相反, 对于放热发泡剂, 即使移走热源, 分解也继续进行, 并且需要进行有效的冷却作用。用这种发泡剂获得的泡沫的其它特点中, 可观察到非常显著的面皮作用和微孔作用 (fine Cellulation); 通过这类发泡剂轻质化的 PEBAX 的密度为 0.6。将本发明的双层结构与其它材质的薄膜、片材或其它层结合也不超出本发明的范围。

用于测试的热塑性材料如下:

- 弹性体 A (PEBAX 2533)

主要成分为聚酰胺 12 和聚 1,4-丁二醇 (PA/PE (质量) = 20/80) 的聚醚酯酰胺:

- 熔点: 135°C

- 熔体指数 (235°C/1kg/2mm 模): 10

- 肖氏 D 硬度: 25

- 弹性体 B (PEBAX MA1205)

主要成分为聚酰胺 12 和聚 1,4-丁二醇 (PA/PE (质量) = 50/50) 的聚醚酯酰胺:

- 熔点: 147°C
- 熔体指数 (235°C/1kg/2mm 模): 10
- 肖氏 D 硬度: 40
- 弹性体 C (PEBAX 3533)

主要成分为聚酰胺 12 和聚 1,4-丁二醇 (PA/PE (质量) = 30/70) 的聚醚酯酰胺:

- 熔点: 144°C
- 熔体指数 (235°C/1kg/2mm 模): 9
- 肖氏 D 硬度: 35
- 弹性体 D (Elastollan 1185 A50)

#### 聚醚型聚氨酯

- 熔点: 165°C
- 肖氏 D 硬度: 35
- 弹性体 E (Hytrel 4056) 聚醚酯
- 熔点: 150°C
- 熔体指数 (190°C/2.16kg/2mm 模): 5
- 肖氏 D 硬度: 40

模塑膨胀弹性体的实验条件:

注塑压机 (press for moulding) 配有所谓的阀型闭合注嘴, 可使发泡剂与熔融物质更好混合。

用于这些实验的板式 (Plaque) 模的模腔为 100×100×10mm。在分模线上另开多个排气孔, 这样可较容易进行物质的快速注塑。

注塑通过 3mm 层缝隙 (Layer threshold) 进行。



注塑速度为最大速度的 80%，即  $200\text{cm}^3/\text{秒}$ 。施加的保压压力为最小。

模塑压实的弹性体的实验条件为：

- Visumat 500 - Billion 140L 注塑机 (injection press)
- $100 \times 100 \times 2\text{mm}$  板式模
- 0.9mm 层缝隙
- 保压压力: 30 巴
- 注塑速度: 50%
- 模温:  $25^\circ\text{C}$

根据 NFT76 - 112 (ISO4578) 标准测量两种材料之间的粘合力，它可比拟在柔韧材料上的柔韧材料部件的抗剥离强度。

测试样品通过将已再注塑的板切成 25mm 宽的条状而得。

在压实材料和轻质材料的连接处切一深度为 10mm 的切口，这样可夹在材料试验机的夹头之间。测试样品应在夹头之间完全放直，使所施的拉伸荷载均匀分散在宽度上。

夹头的移动速度为 50mm/分钟；剥离力以 N/cm 表示。

下面的实施例用于说明本发明，而不是对本发明的限制；实施例 1 - 5 说明将轻质材料注塑至压实的弹性体嵌件上；实施例 6 - 11 说明将压实弹性体再注塑至轻质热塑性嵌件上，具有特点的是，在最后两个实施例 (10 - 11) 中，使用吸热型发泡剂达到轻质的效果。

各种测试结果列于表 1 和表 2 中

#### 实施例 1

将 PEBAX MX 1205 以  $100 \times 100 \times 2\text{mm}$  板的形式以  $210^\circ\text{C}$

注塑温度注塑成嵌件(insert)

向置于  $100 \times 100 \times 10\text{mm}$  的模腔底的嵌件上, 于  $190^{\circ}\text{C}$  温度再注塑含 0.6% Genitron EPC 发泡剂的 PEBAX MX 1205 嵌段聚醚酰胺。得到的轻质 PEBAX 密度为 0.6, 对热塑性嵌件具有良好的粘合力。随着 PEBAX MX 1205 的蠕变, 观察到材料之间的内聚破坏(Cohesive failure)。

### 实施例 2

将 Elastollan 1185 A50 聚氨酯在  $240^{\circ}\text{C}$  温度下注塑成  $100 \times 100 \times 2\text{mm}$  的嵌件, 并在其上再注塑用 0.6% Genitron EPC 轻质化的 PEBAX MX1205。

在嵌件和泡沫体之间获得满意的粘合力, 而材料之间粘合失效(adhesive failure)。

### 实施例 3

将 Hytrel 4056 压实热塑性共聚醚在  $200^{\circ}\text{C}$  注塑成  $100 \times 100 \times 2\text{mm}$  嵌件。

在此嵌件上, 再注塑由 0.6% Genitron EPC 发泡剂轻质化的 PEBAX MX 1205。在嵌件与泡沫体之间观察到微弱的粘合, 而材料之间粘合失败。

### 实施例 4

将 PEBAX 3533 嵌段聚醚酰胺压实热塑性材料在  $210^{\circ}\text{C}$  注塑成  $100 \times 100 \times 2\text{mm}$  的嵌件。

用 0.6% Genitron EPC 发泡剂轻质化的 PEBAX MX 1205 再注塑后, 嵌件和泡沫体之间获得很好的粘合力, 其特征在于内聚破坏然后撕裂 PEBAX 3533。

### 实施例 5

将用 0.6% Genitron EPC 发泡剂轻质化的 PEBAX 2533 再注塑至与实施例 1 中使用的相同嵌件上, 在嵌件和泡沫体之间获得良好的粘合力, 内聚破坏, 并撕裂 PEBAX 2533。

### 实施例 6

将 PEBAX MX 1205 嵌段聚醚酰胺轻质热塑性材料于 190°C 温度下注塑成 100×100×8mm 的嵌件。

用 0.6% Genitron EPC 发泡剂使材料密度达到 0.55。

将 Elastollan 1185 A50 压实弹性体于 240°C 温度下, 注塑到置于 100×100×10mm 模腔的底部的嵌件上。

观察到在再注塑压实弹性体过程中, 因施加的压力造成的轻质热塑性嵌件的轻度变形; 然而, 材料之间的粘合力仍很满意, 内聚破坏, 并撕裂 PEBAX 泡沫体。

### 实施例 7

将 PEBAX 3533 再注塑至与实施例 6 使用的相同嵌件上。

观察到良好的粘合力 and 内聚破坏。

### 实施例 8

将聚醚型聚氨酯 1185 A50 再注塑至用 0.6% 的 Genitron EPC 轻质化的 PEBAX 2533 嵌件上。

获得良好的材料粘合力, 测试结果的特点在于泡沫体的蠕变和撕裂。

### 实施例 9

将 PEBAX 3533 再注塑至与实施例 8 中使用的相同嵌件上。

获得材料的良好粘合力 and 泡沫体的剥离。

### 实施例 10

将 Elastollan 1185 A50 压实热塑性材料再注塑至用 1.2% Genitron SIC 35/22 吸热发泡剂轻质化的 PEBAX MX 1205 热塑性塑料的  $100 \times 100 \times 8\text{mm}$  嵌件上。结果与实施例 6 相似。

泡沫体的面皮效应一点也不损害材料的粘合力和内聚破坏，而同时观察到泡沫体的撕裂。

### 实施例 11

将 PEBAX 3533 再注塑至与实施例 10 中使用的相同的嵌件上。得到的结果与实施例 7 相似。

1.

轻质嵌段聚醚酰胺再注塑至热塑性嵌件

实施 例	热塑性材料		发泡剂	粘合力
	嵌 件 (100 × 100 × 2 mm)	轻质再注塑	相对量 %	N/cm
1	PEBAX MX 1205	PEBAX MX 1205	0.6 GENITRON EPC	18.5
2	ELASTOLLAN 1185 A50	PEBAX MX 1205	0.6 GENITRON EPC	5.8
3	HYTREL 4056	PEBAX MX 1205	0.6 GENITRON EPC	3.5
4	PEBAX 3533	PEBAX MX 1205	0.6 GENITRON EPC	9.3
5	PEBAX MX 1205	PEBAX 2533	0.6 GENITRON EPC	9.5

2. 压实热塑性材料再注塑至轻质嵌段聚醚酰胺嵌件

实施 例	热塑性材料		发泡剂	粘合力
	轻质嵌件 (100 × 100 × 8 mm)	压实再注塑	相对量 %	N/cm
6	PEBAX MX 1205	ELASTOLLAN 1185A50	0.6 GENITRON EPC	19.5
7	PEBAX MX 1205	PEBAX 3533	0.6 GENITRON EPC	12
8	PEBAX 2533	ELASTOLLAN 1185A50	0.6 GENITRON EPC	3.5
9	PEBAX 2533	PEBAX 3533	0.6 GENITRON EPC	7.4
10	PEBAX MX 1205	ELASTOLLAN 1185A50	1.2 GENITRON SIC 35/22	9.6
11	PEBAX MX 1205	PEBAX 3533	1.2 GENITRON SIC 35/22	16.2